



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104538207 A

(43) 申请公布日 2015.04.22

(21) 申请号 201410774618.3

(22) 申请日 2014.12.16

(71) 申请人 南京航空航天大学

地址 210016 江苏省南京市秦淮区御道街
29号

(72) 发明人 张校刚 李洪森 申来法

(74) 专利代理机构 江苏圣典律师事务所 32237

代理人 贺翔

(51) Int. Cl.

H01G 11/50(2013.01)

H01G 11/06(2013.01)

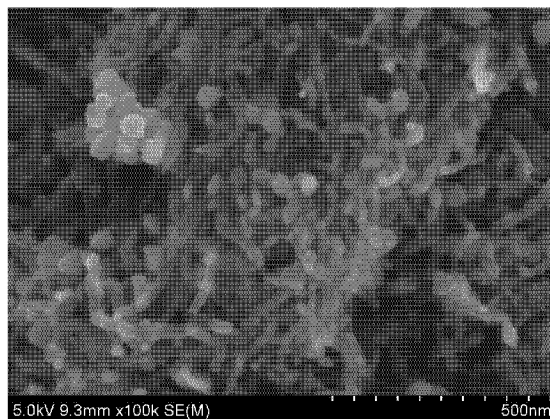
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

铌酸钛 / 碳纳米管复合材料的制备方法以及
该材料为负极的锂离子电容器

(57) 摘要

本发明提供了一种铌酸钛 / 碳纳米管复合材料的制备方法以及以该材料为负极的锂离子电容器,该复合材料通过加入钛源、铌源和碳纳米管进行混合,进行溶剂热处理、干燥处理和两步烘焙处理后得到,生产工艺简单,容易扩大规模生产。得到的铌酸钛 / 碳纳米管复合材料增大了产物比表面积的同时又提高了材料整体的电导性。利用该复合材料为负极制成的电容器,工作电压高、循环寿命长,而比能量远高于一般的电化学电容器,可达 $50 \text{ Wh} \cdot \text{Kg}^{-1}$ 以上,具有很高的实用价值。



1. 一种铌酸钛 / 碳纳米管复合材料的制备方法, 其特征在于包括以下步骤:

1) 将钛源和铌源加入分散剂中分散混合, 得到铌酸钛混合物, 其中 Ti 与 Nb 摩尔比为 1:2;

2) 将碳纳米管加入到步骤 1) 中所得铌酸钛混合物中搅拌, 获得的新的混合物待用, 其中碳纳米管与铌酸钛混合物的比例为 2:3, 在分散剂中的浓度约为 $11.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$;

3) 将步骤 2) 中混合物倒入反应釜中进行溶剂热处理, 反应温度为 $160\text{--}220 \text{ }^\circ\text{C}$, 保温 12-36h 后冷却至室温;

4) 将步骤 3) 中的得到的样品离心干燥, 之后置于瓷舟中进行两步焙烧处理, 第一步焙烧处理温度为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 保温时间为 1-2 h, 烧结气氛为空气; 第二部焙烧温度为 $700 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 保温时间为 1-2 h, 烧结气氛为氮气。

2. 根据权利要求 1 所述的铌酸钛 / 碳纳米管复合材料, 其特征在于: 步骤 1) 所述的钛源为钛酸异丙酯、钛酸四丁酯或乙醇氧钛中的一种或多种。

3. 根据权利要求 1 所述的铌酸钛 / 碳纳米管复合材料, 其特征在于: 步骤 1) 所述的铌源为氯化铌或乙醇氧铌中的一种或两种。

4. 根据权利要求 1 所述的铌酸钛 / 碳纳米管复合材料, 其特征在于: 步骤 1) 所述的分散剂为乙醇或二甲基甲酰胺中的一种或两种。

5. 一种锂离子电容器, 其特征在于: 电容器的负极材料为铌酸钛 / 碳纳米管复合材料。

6. 根据权利要求 5 所述的一种锂离子电容器, 其特征在于: 所述的负极材料中活性物质的质量与正极活性物质与比为 1:5。

铌酸钛 / 碳纳米管复合材料的制备方法以及以该材料为负极的锂离子电容器

[0001]

技术领域

[0002] 本发明涉及电化学材料制备和能源领域领域,具体是一种铌酸钛 / 碳纳米管复合材料的制备方法以及以该材料为负极的锂离子电容器。

背景技术

[0003] 随着世界经济的不断发展,化石能源日渐枯竭、环境污染不断加剧、地球温室效应日益显著,新能源开发、环境保护、节能减排等新型技术的开发已成为人类极其重要和迫切的课题。而化学储能装置是能源体系的重要组成部分,其中电化学超级电容器和锂离子电池由于性能优异备受人们关注。

[0004] 随着混合动力汽车的发展及其对高功率密度、高能量密度储能器件的需求,结合了双电层电容器以及锂离子二次电池二者优点的锂离子电容器备受人们关注。由于同时使用了锂电池用以及双电层电容器用电极材料,锂离子电容器拥有二者的双重属性,比锂离子电池的功率密度要大,同时又比双电层电容器的能量密度高。因此锂离子电容器有望在新能源汽车、电气设备军事和航空航天设施等高能量大功率型的电子产品领域。

[0005] 最近,锂离子混合电容器一极采用电池型的电极材料(能量源),另外一极采用双电层电容器型的电极材料(功率源)被广泛的报道。2001年,Amatucci等人在 *Journal of The Electrochemical Society* 148 (2001)A930-A939 (An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell) 上首次报道了一种非水体系下的混合储能系统,其能量密度大于 $10 \text{ Wh} \cdot \text{Kg}^{-1}$,负极采用的是钛酸锂(LTO),对应的,正极材料为活性炭(AC)。有了这次报道后,更多的有机体系下的混合储能系统被广泛的研究。比如Ni等人在 *Journal of Solid State Electrochemistry* 16(2012)2791-2796 (A high performance hybrid supercapacitor with $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C nanocomposite prepared by in situ and ex situ carbon modification) 上报道了一种采用 AC/LiPF₆/LTO-C 的体系,其能量密度达到了 $20 \text{ Wh} \cdot \text{Kg}^{-1}$ 。Wang等在 *Advanced Functional Materials* 16(2006)2141-2146 (A hybrid supercapacitor fabricated with a carbon nanotube cathode and a TiO₂-B nanowire anode) 上报道了一种采用碳纳米管(CNT)/LiPF₆/TiO₂-B 体系,其在 0-2.8 V 的电压区间,10 C 的电流密度下的能量密度为 $12.5 \text{ Wh} \cdot \text{Kg}^{-1}$ 。Cericola等人在 *Journal of Power Sources* 196(2011)10305-10313 (Hybridization of electrochemical capacitors and rechargeable batteries: An experimental analysis of the different possible approaches utilizing activated carbon, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and LiMn_2O_4) 上报了一种 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiClO}_4/\text{AC}$ 的混合体系,在 $30 \text{ W} \cdot \text{Kg}^{-1}$ 的功率密度下,能量密度高达 $45 \text{ Wh} \cdot \text{Kg}^{-1}$ 。Li等人采用 Ni 掺杂的 LiMn_2O_4 为负极,如 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{LiPF}_6/\text{AC}$ 的体系,其工作电压高达 4.7 V,能量密度更是达到了 50 多 $\text{Wh} \cdot \text{Kg}^{-1}$ (*Electrochemical and Solid State Letters* 8

(2005)A433-A436 (A hybrid electrochemical supercapacitor based on a 5 V Li-ion battery cathode and active carbon)。混合型的电容器可充分利用正负极之间的电压差,从而提供向外输出的最高工作电压,因此最大限度的提高了混合电容器的能量密度。锂离子混合电容器的目标就是提高能量密度的同时最小限度的牺牲功率密度和循环使用次数。

[0006] 总的来说,设计制备性能优异的电池型负极材料是获得混合电容器高性能的关键。通常,由于电池型电极材料较差的循环稳定性而导致了混合电容器循环寿命的显著衰减。因此,具有结构稳定,高能量密度和快速充放电能力的负极材料亟需得到研发。到目前为止,许多不同种类的负极材料被广泛的研究,比如 LTO。然而 LTO 较低的比容量($175 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)以及差的电子导电性极大地限制了其高的倍率性能。因此寻找新的电极材料代替 LTO 显得尤为迫切。

[0007] 最近由 Goodenough 小组提出了使用层状单斜晶结构的铌酸钛(TiNb_2O_7)是一种新型的锂离子电池负极材料,其理论容量为 $387.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,在充放电过程中有 5 电子转移反应($\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{3+}$),是 LTO 材料的两倍,且充放电电位则相差不大,能够有效的避免固体电解质界面膜(SEI)的形成,保证电极的安全以及较长的循环寿命,然而, TiNb_2O_7 材料本征电子导电也不高,制约了其在实际生产中的应用。

发明内容

[0008] 本发明为了解决现有技术的问题,提供了一种铌酸钛 / 碳纳米管复合材料的制备方法以及以该材料为负极的锂离子电容器,生产工艺简单,易于实现工业化,具有很高的使用价值。

[0009] 本发明提供的制备方法包括以下步骤:

1) 将钛源和铌源加入分散剂中分散混合,得到铌酸钛混合物,其中 Ti 与 Nb 摩尔比为 1:2;

2) 将碳纳米管加入到步骤 1) 中所得铌酸钛混合物中搅拌,获得的新的混合物待用,其中碳纳米管与铌酸钛混合物的比例为 2:3,在分散剂中的浓度约为 $11.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$;

3) 将步骤 2) 中混合物倒入反应釜中进行溶剂热处理,反应温度为 $160\text{--}220 \text{ }^\circ\text{C}$,保温 12-36h 后冷却至室温;

4) 将步骤 3) 中的得到的样品离心干燥,之后置于瓷舟中进行两步焙烧处理,第一步焙烧处理温度为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,保温时间为 1-2 h,烧结气氛为空气;第二步焙烧温度为 $700 \text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,保温时间为 1-2 h,烧结气氛为氮气。

[0010] 进一步改进,步骤 1) 所述的钛源为钛酸异丙酯、钛酸四丁酯或乙醇氧钛中的一种或多种。

[0011] 进一步改进,步骤 1) 所述的铌源为氯化铌或乙醇氧铌中的一种或两种。

[0012] 进一步改进,步骤 1) 所述的分散剂为乙醇或二甲基甲酰胺中的一种或两种。

[0013] 本发明还提供了一种锂离子电容器,电容器以铌酸钛 / 碳纳米管复合材料为负极材料,以涂覆有活性炭的铝箔为正极,电解液选用含有六氟磷酸锂以及季铵盐的有机电解液,聚丙烯多孔膜为隔膜,组装锂离子电容器。其中,正极活性物质与负极活性物质的质量比为 5。

[0014] 本发明有益效果在于：

(1) 本发明采用较为温和的湿化学法，后辅以短时间的煅烧即可得到纯相铌酸钛，生产工艺简单，容易扩大规模生产。

[0015] (2) 本发明得到的是铌酸钛 / 碳纳米管复合材料，铌酸钛粒径小、分布均一、产品稳定性和一致性好，铌酸钛纳米颗粒均匀的分布在碳纳米管的周边，与碳纳米管结合紧密，其丰富的孔道结构可使得电解液完全浸润活性材料，而纳米级的粒子则可以有效的缩短锂离子和电子在充放电过程中的传输距离，增大了产物比表面积的同时又提高了材料整体的电导性。

[0016] (3) 本发明在组装锂离子电容器过程中首次采用铌酸钛 / 碳纳米管复合材料为电池型负极材料，以活性炭为双电层电容器型正极材料，电解液选用含有六氟磷酸锂以及季铵盐的有机电解液，聚丙烯多孔膜为隔膜，组装成的锂离子电容器性能优异，工作电压高、循环寿命长(2000 次循环，容量保持率大于 97%)，而比能量远高于一般的电化学电容器，可达 $50 \text{ Wh} \cdot \text{Kg}^{-1}$ 以上，具有很高的实用价值。

附图说明

[0017] 图 1 为本发明制备的铌酸钛 / 碳纳米管复合材料的 XRD 图；

图 2 为本发明制备的铌酸钛 / 碳纳米管复合材料的 SEM 图；

图 3 为本发明制备的铌酸钛 / 碳纳米管复合材料的在 0.1 C 下的充放电曲线图；

图 4 本发明制备的以铌酸钛 / 碳纳米管为负极以活性炭为正极的混合电容器在不同电流密度下的电化学曲线图；

图 5 为本发明制备的铌酸钛 / 碳纳米管为负极以活性炭为正极的混合电容器在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的循环 2000 次的寿命曲线图。

具体实施方式

[0018] 下面结合附图对本发明作进一步说明。

[0019] 以下通过具体的实施例对本发明的上述内容作进一步详细说明。但不应将此理解为本发明的内容仅限于下述实例。

[0020] 实施例 1

室温下，将 1 mmol 的五氯化铌和 2 mmol 的钛酸异丙酯加入到 20 mL 的乙醇中分散混合，搅拌 30 min 后，加入 230 mg 的碳纳米管，再次搅拌 30 min 后，将混合液倒入反应釜内衬中进行溶剂热反应，反应温度为 200 °C，保温时间为 24 h，待反应结束冷却至室温后，对产物进行离心干燥处理，干燥温度为 60 °C，干燥时间为 10 h。之后将干燥好的样品置于瓷舟中进行两步焙烧处理，第一步焙烧处理温度为 300 °C，升温速率为 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ，保温时间为 2 h，烧结气氛为空气；第二部焙烧温度为 700 °C，升温速率为 $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ，保温时间为 2 h，烧结气氛为氮气。

[0021] 图 1 为该实施例获得的铌酸钛 / 碳纳米管复合材料的 XRD 图。

[0022] 图 2 为该实施例获得的铌酸钛 / 碳纳米管复合材料的 SEM 图。

[0023] 由上述附图不难看出，本实施例获得的铌酸钛 / 碳纳米管复合材料粒径小、与碳纳米管结合紧密、产品稳定性和一致性好。

[0024] 以 8:1:1 的质量比分别称取本实施例所得的铌酸钛 / 碳纳米管复合材料、乙炔黑以及粘结剂聚偏氟乙烯, 研磨均匀后, 以 N- 甲基吡咯烷酮为溶剂, 充分搅拌成糊状, 然后用涂膜机均匀涂在铜箔上, 在 110 °C 下充分干燥 12h, 裁成合适大小的电极片。半电池的组装以金属锂为负极, 采用聚丙烯多孔膜为隔膜, 以 1M LiPF_6 的 EC/DMC (体积比为 1:1) 为电解液, 在充满氩气的手套箱中组装成扣式电池, 然后在 Land 电池测试系统上进行充放电测试。

[0025] 测得的实施例 1 所获得的铌酸钛 / 碳纳米管复合材料在 0.1 C 下的充放电曲线如图 3 所示。

[0026] 锂离子电容器的组装与半电池的组装类似, 只是正极采用的是活性炭、乙炔黑以及粘结剂的混合物 (质量比为 8:1:1)。电解液选用的是含有六氟磷酸锂以及季铵盐的有机电解液。正负极电极材料的匹配对离子电容器最终的性能影响很大, 根据电荷守恒的公式, 本专利优选的正极活性物质与负极活性物质的质量比为 5。

[0027] 测得的实施例 1 所获得的以铌酸钛 / 碳纳米管复合材料为负极的锂离子电容器在不同电流密度下的电化学曲线以及在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的循环 2000 次的寿命曲线分别如图 4, 图 5 所示。从图中可以看出本专利组装得到的锂离子电容器能量密度高, 在 $0.15 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 高达 $51.35 \text{ Wh} \cdot \text{Kg}^{-1}$ 。循环性能也相当优异, 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 其循环 2000 次后, 容量衰减仅为 2.3%。

[0028] 实施例 2

室温下, 将 1 mmol 的五氯化铌和 2 mmol 的钛酸异丙酯加入到 20 mL 的二甲基亚砜中分散混合, 搅拌 30 min 后, 加入 230 mg 的碳纳米管, 再次搅拌 30 min 后, 将混合液倒入反应釜内衬中进行溶剂热反应, 反应温度为 200 °C, 保温时间为 24 h, 待反应结束冷却至室温后, 对产物进行离心干燥处理, 干燥温度为 60 °C, 干燥时间为 10 h。之后将干燥好的样品置于瓷舟中进行两步焙烧处理, 第一步焙烧处理温度为 300 °C, 升温速率为 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 保温时间为 2 h, 烧结气氛为空气; 第二部焙烧温度为 700 °C, 升温速率为 $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 保温时间为 2 h, 烧结气氛为氮气。

[0029] 实施例 3

室温下, 将 1 mmol 的乙醇氧铌和 2 mmol 的钛酸异丙酯加入到 20 mL 的二甲基亚砜中分散混合, 搅拌 30 min 后, 加入 230 mg 的碳纳米管, 再次搅拌 30 min 后, 将混合液倒入反应釜内衬中进行溶剂热反应, 反应温度为 200 °C, 保温时间为 24 h, 待反应结束冷却至室温后, 对产物进行离心干燥处理, 干燥温度为 60 °C, 干燥时间为 10 h。之后将干燥好的样品置于瓷舟中进行两步焙烧处理, 第一步焙烧处理温度为 300 °C, 升温速率为 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 保温时间为 2 h, 烧结气氛为空气; 第二部焙烧温度为 700 °C, 升温速率为 $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 保温时间为 2 h, 烧结气氛为氮气。

[0030] 实施例 4

室温下, 将 1 mmol 的乙醇氧铌和 2 mmol 的钛酸四丁酯加入到 20 mL 的二甲基亚砜中分散混合, 搅拌 30 min 后, 加入 230 mg 的碳纳米管, 再次搅拌 30 min 后, 将混合液倒入反应釜内衬中进行溶剂热反应, 反应温度为 200 °C, 保温时间为 24 h, 待反应结束冷却至室温后, 对产物进行离心干燥处理, 干燥温度为 60 °C, 干燥时间为 10 h。之后将干燥好的样品置于瓷舟中进行两步焙烧处理, 第一步焙烧处理温度为 300 °C, 升温速率为 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 保

温时间为 2 h, 烧结气氛为空气; 第二部焙烧温度为 700 °C, 升温速率为 3 °C · min⁻¹, 保温时间为 2 h, 烧结气氛为氮气。

[0031] 实施例 5

室温下, 将 1 mmol 的五氯化铌和 2 mmol 的乙醇氧钛加入到 20 mL 的二甲基亚砷中分散混合, 搅拌 30 min 后, 加入 230 mg 的碳纳米管, 再次搅拌 30 min 后, 将混合液倒入反应釜内衬中进行溶剂热反应, 反应温度为 200 °C, 保温时间为 24 h, 待反应结束冷却至室温后, 对产物进行离心干燥处理, 干燥温度为 60 °C, 干燥时间为 10 h。之后将干燥好的样品置于瓷舟中进行两步焙烧处理, 第一步焙烧处理温度为 300 °C, 升温速率为 2 °C · min⁻¹, 保温时间为 2 h, 烧结气氛为空气; 第二部焙烧温度为 700 °C, 升温速率为 3 °C · min⁻¹, 保温时间为 2 h, 烧结气氛为氮气。

[0032] 实施例 6

室温下, 将 1 mmol 的五氯化铌和 2 mmol 的钛酸异丙酯加入到 20 mL 的乙醇中分散混合, 搅拌 30 min 后, 加入 230 mg 的碳纳米管, 再次搅拌 30 min 后, 将混合液倒入反应釜内衬中进行溶剂热反应, 反应温度为 160 °C, 保温时间为 36 h, 待反应结束冷却至室温后, 对产物进行离心干燥处理, 干燥温度为 60 °C, 干燥时间为 10 h。之后将干燥好的样品置于瓷舟中进行两步焙烧处理, 第一步焙烧处理温度为 300 °C, 升温速率为 2 °C · min⁻¹, 保温时间为 2 h, 烧结气氛为空气; 第二部焙烧温度为 700 °C, 升温速率为 3 °C · min⁻¹, 保温时间为 2 h, 烧结气氛为氮气。

[0033] 实施例 7

室温下, 将 1 mmol 的五氯化铌和 2 mmol 的钛酸异丙酯加入到 20 mL 的乙醇中分散混合, 搅拌 30 min 后, 加入 230 mg 的碳纳米管, 再次搅拌 30 min 后, 将混合液倒入反应釜内衬中进行溶剂热反应, 反应温度为 220 °C, 保温时间为 12 h, 待反应结束冷却至室温后, 对产物进行离心干燥处理, 干燥温度为 60 °C, 干燥时间为 10 h。之后将干燥好的样品置于瓷舟中进行两步焙烧处理, 第一步焙烧处理温度为 300 °C, 升温速率为 2 °C · min⁻¹, 保温时间为 2 h, 烧结气氛为空气; 第二部焙烧温度为 700 °C, 升温速率为 3 °C · min⁻¹, 保温时间为 2 h, 烧结气氛为氮气。

[0034] 实施例 8

室温下, 将 1 mmol 的五氯化铌和 2 mmol 的钛酸异丙酯加入到 20 mL 的乙醇中分散混合, 搅拌 30 min 后, 加入 230 mg 的碳纳米管, 再次搅拌 30 min 后, 将混合液倒入反应釜内衬中进行溶剂热反应, 反应温度为 200 °C, 保温时间为 20 h, 待反应结束冷却至室温后, 对产物进行离心干燥处理, 干燥温度为 60 °C, 干燥时间为 10 h。之后将干燥好的样品置于瓷舟中进行两步焙烧处理, 第一步焙烧处理温度为 300 °C, 升温速率为 2 °C · min⁻¹, 保温时间为 1 h, 烧结气氛为空气; 第二部焙烧温度为 700 °C, 升温速率为 3 °C · min⁻¹, 保温时间为 2 h, 烧结气氛为氮气。

[0035] 实施例 9

室温下, 将 1 mmol 的五氯化铌和 2 mmol 的钛酸异丙酯加入到 20 mL 的乙醇中分散混合, 搅拌 30 min 后, 加入 230 mg 的碳纳米管, 再次搅拌 30 min 后, 将混合液倒入反应釜内衬中进行溶剂热反应, 反应温度为 200 °C, 保温时间为 20 h, 待反应结束冷却至室温后, 对产物进行离心干燥处理, 干燥温度为 60 °C, 干燥时间为 10 h。之后将干燥好的样品置于瓷

舟中进行两步焙烧处理,第一步焙烧处理温度为 300 °C,升温速率为 2 °C·min⁻¹,保温时间为 2 h,烧结气氛为空气;第二部焙烧温度为 700 °C,升温速率为 3 °C·min⁻¹,保温时间为 1 h,烧结气氛为氮气。

[0036] 本发明具体应用途径很多,以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以作出若干改进,这些改进也应视为本发明的保护范围。

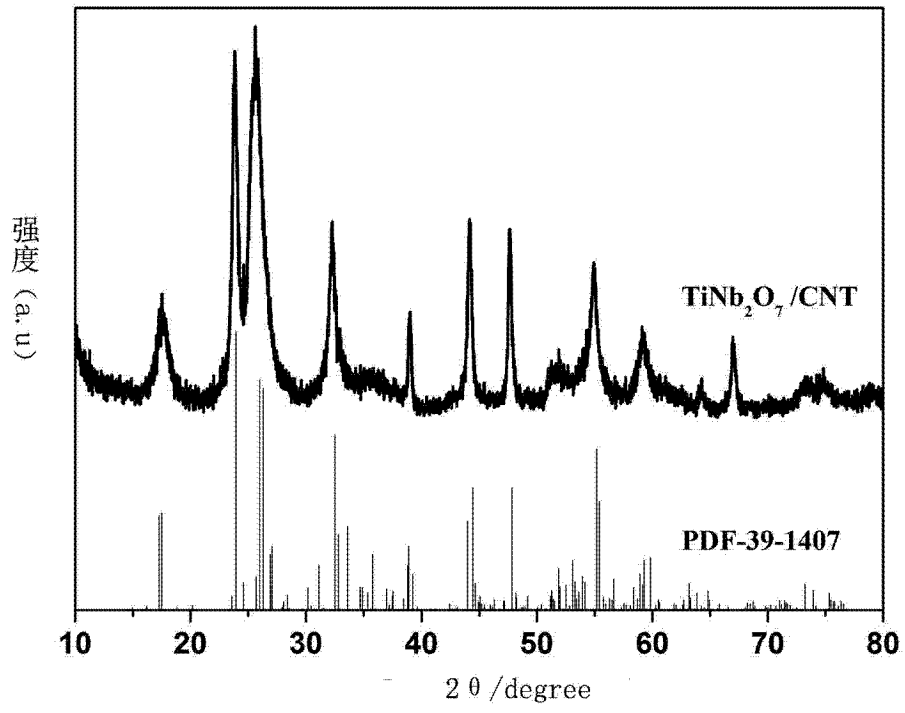


图 1

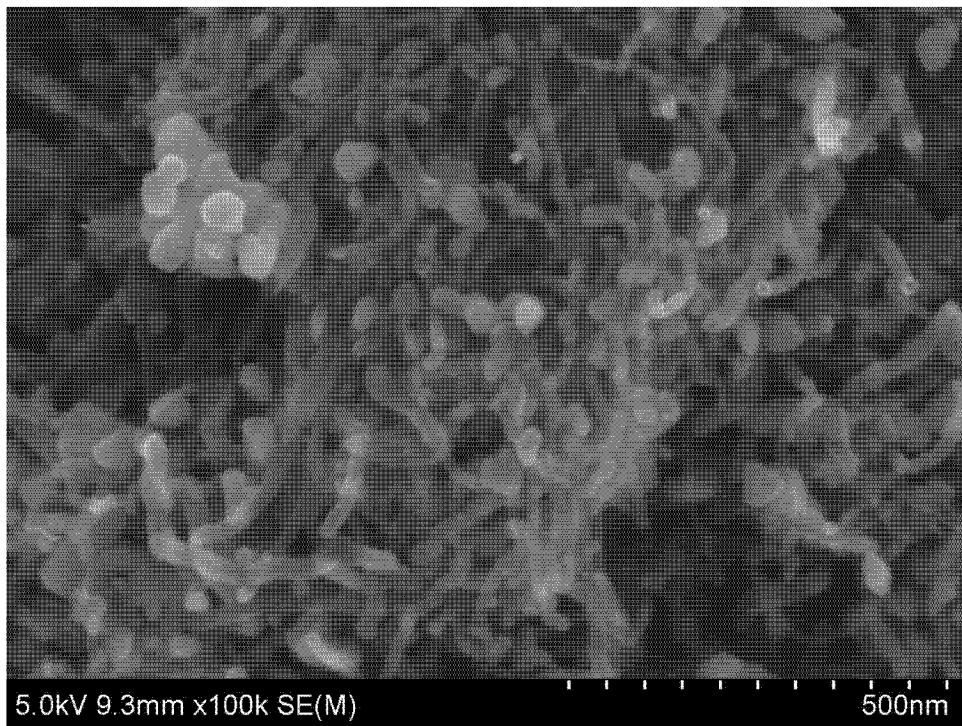


图 2

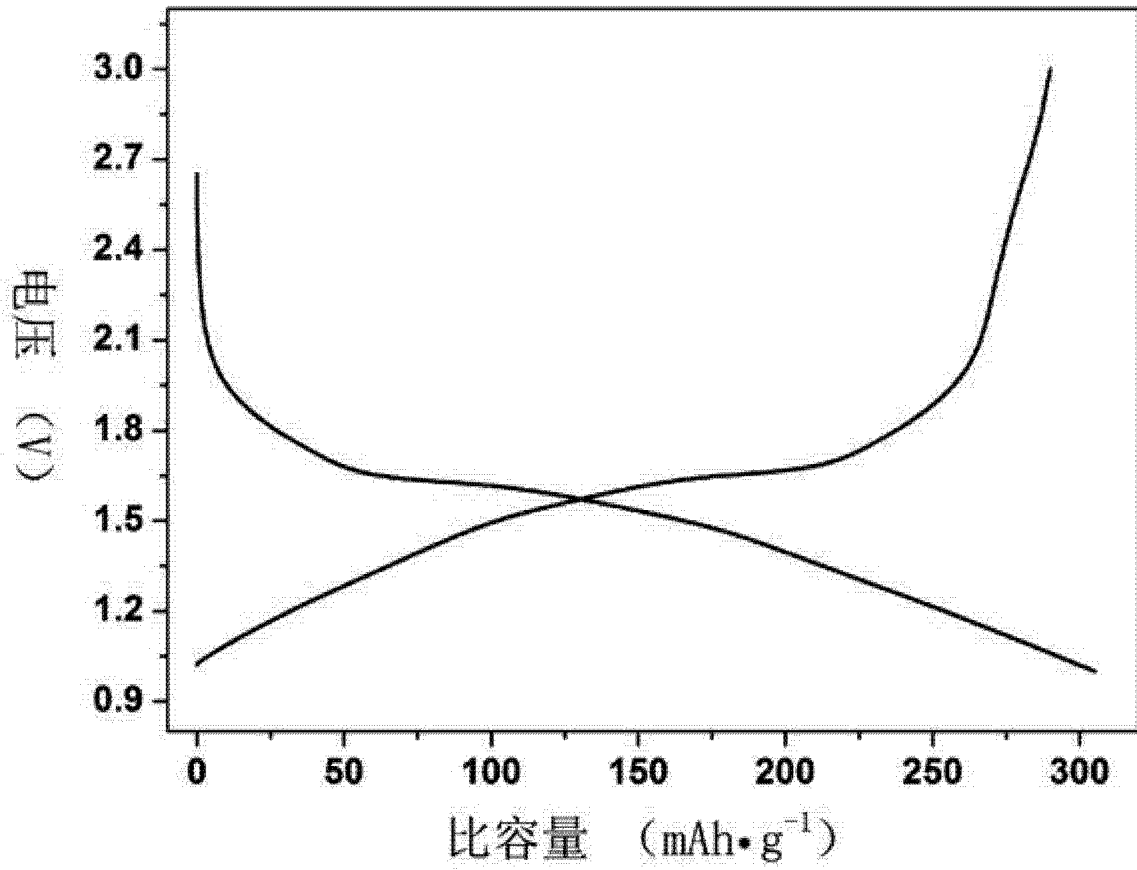


图 3

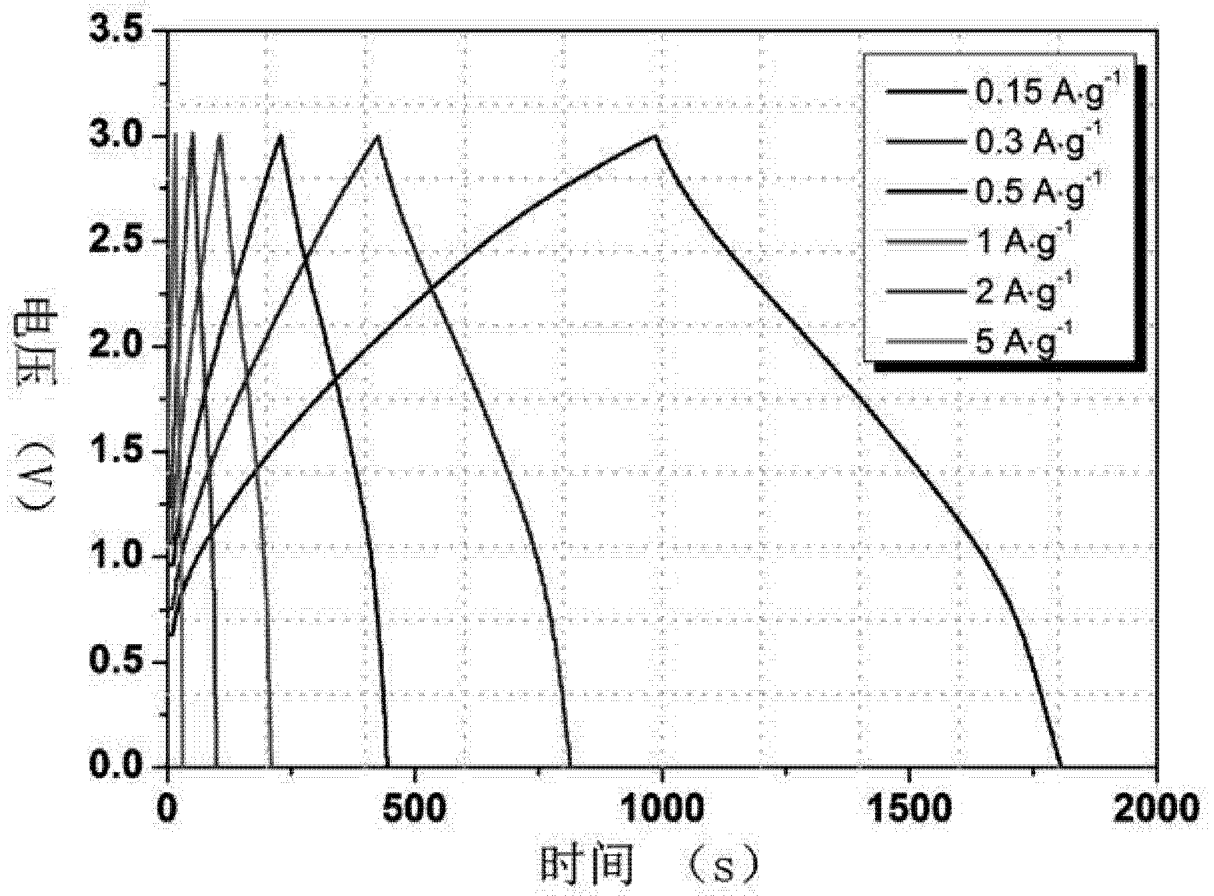


图 4

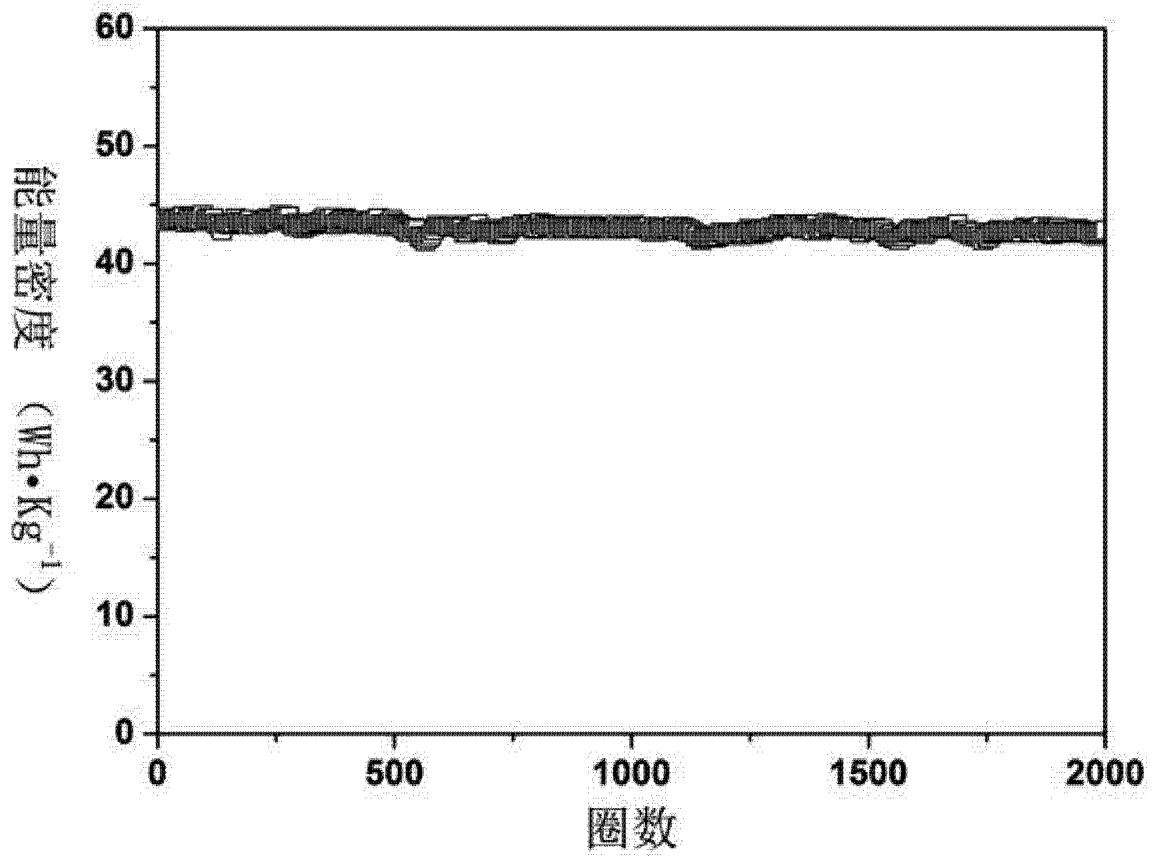


图 5